Condensation von Aldehyden

mit

α-Naphtohydrochinon.

Inaugural-Dissertation

einer Hohen

philosophischen Fakultät zu Basel

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

J. Wurgaft

aus Odessa (Russland).

1895.

Condensation von Aldehyden

mit

α-Naphtohydrochinon.

Inaugural-Dissertation

einer Hohen

philosophischen Fakultät zu Basel

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

J. Wurgaft

aus Odessa (Russland).

Seinem Hochverehrten

Herrn Professor

Dr. Ernst von Meyer

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0056

Condensation von Aldehyden mit α-Naphtohydrochinon.

Groves,[1]) welcher 1873 das α-Naphtochinon darstellte, indem er Naphtalin in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydirte, erwähnt zuerst die Bildung des α-Naphtohydrochinons.

Er bereitete dasselbe durch Erhitzen von α-Naphtochinon mit starker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor. Ueber die erhaltene Ausbeute berichtet er nicht.

Zur Darstellung grösserer Mengen des α-Naphtohydrochinons, welche die nachfolgende Untersuchung forderte, hat sich die von *Groves* angewendete Methode nicht bewährt. Es wurde deshalb folgender Weg eingeschlagen: Zuerst wurde aus dem in der Technik verwendeten Farbstoff Orange I, $NaSO_3C_6H_4N = NC_{10}H_6(OH)$, das 1,4 Amidonaphtol nach den Angaben von *Liebermann*[2]) und den von *Seidel*[3]) gemachten Verbesserungen bereitet. Aus einem Kilogramm Orange I erhält man 320 bis 330 g reines salzsaures Amidonaphtol.

α-Naphtochinon.

α-Naphtochinon wird durch Oxydation des HCl α-Amidonaphtols mittelst Natriumbichromat gewonnen. Man operirt hier am besten in grossen thönernen Bottichen, indem man je 200 g HCl α-Amidonaphtol in 5 Liter Wasser und 350 g gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure durch Dampf in Lösung bringt und die erhaltene Lösung mit 320 g Natrium-

[1]) Ann. 167, 357.
[2]) Ann. chem. Pharm. 211, 61.
[3]) Ber. 25, 423.

bichromat, in 1 Liter Wasser gelöst, oxydirt. Nach dem Erkalten erhält man das α-Naphtochinon in ziemlich reinem Zustande; seine Ausbeute, auf das verwendete HCl α-Amidonaphtol berechnet, beträgt ungefähr 94 Procent.

α-Naphtohydrochinon.

α-Naphtohydrochinon wird durch Reduction des α-Naphtochinons mittelst Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen. Man verfährt am besten so, dass man je 128 g Naphtochinon mit 200 g Zinnchlorür und 800 ccm reiner concentrirter Salzsäure in einer Reibschale zu einem Brei anrührt, denselben dann mit 10 Liter Wasser in einem thönernen Bottich verdünnt und durch Dampf zum Sieden bringt. Nach dem Abfiltriren krystallisirt das α-Naphtohydrochinon in federartig gruppirten weissen Nadeln aus. Es ist zu empfehlen, der abfiltrirten Lösung einige Tropfen schwefliger Säure zuzusetzen, da hierdurch die Bildung von Chinhydronen und anderen Oxydationsproducten verhindert wird. Die Ausbeute, berechnet auf α-Naphtochinon, beträgt ungefähr 93 Procent. Zu der folgenden Untersuchung wurden nach diesem Verfahren mit Erfolg 16 kg Orange I verarbeitet.

Bei der Darstellung der diäthylirten Verbindung des α-Naphtohydrochinons $C_{10}H_6(OC_2H_5)_2$ nach dem von *Hartenstein* [1]) beschriebenen Verfahren bemerkte ich die Bildung eines tiefrothen Farbstoffes, welcher den sonst blendend weissen Krystallen hartnäckig anhaftete. Durch öfteres Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol bleibt der Farbstoff in den Mutterlaugen aufgelöst. Nach einer ganzen Reihe von Versuchen gelang es, nach dem Abdampfen der Mutterlaugen eine fassbare Menge des Farbstoffes zu erhalten; trotz mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war aber keine einheitliche, zur Analyse geeignete Krystallisation zu erhalten. Der Farbstoff löste sich mit blauer

[1]) Inaugural-Dissertation, Jena 1892.

Farbe in Alkalien und zeigte Eigenschaften, welche zur Erforschung seiner Bildung anspornten.

Die Darstellung des diäthylirten Aethers des α-Naphtohydrochinons geschieht nach der allgemeinen Esterefications-methode der organischen Säuren, indem man α-Naphtohydrochinon in gewöhnlichem Alkohol löst und mit concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler erwärmt. Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass die Wirkung der Schwefelsäure als wasserentziehendes Agens sich nicht nur auf Aethylalkohol und α-Naphtohydrochinon erstreckt, sondern auch direct auf Aethylalkohol, wahrscheinlich unter Bildung von Aethyläther und Acetalen, welche ihrerseits wieder durch die Vermittelung der concentrirten Schwefelsäure sich mit α-Naphtohydrochinon zu farbigen Verbindungen condensiren.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde gewöhnlicher käuflicher Aether, in welchem Acetal und Aldehyd als Verunreinigung vorkommen, mit α-Naphtohydrochinon zusammengebracht und concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt. Das Gemisch färbte sich sofort roth, und nach dem Hinzufügen von Wasser fiel ein rother, flockiger Niederschlag aus. Chemisch reiner Aether zeigt dieses Verhalten gegenüber α-Naphtohydrochinon und concentrirter Schwefelsäure nicht. Es lässt sich somit diese Reaction zur Prüfung des Aethers auf Verunreinigung mit Aldehyden und Acetalen anwenden. Die Reaction ist sehr empfindlich; es können schon Spuren von Aldehyd im Aether durch diese Farbenreaction deutlich nachgewiesen werden. Ueberhaupt kann diese Reaction zum Nachweis von Aldehyden und aldehydartigen Körpern mit Erfolg angewendet werden. Zu diesem Zwecke verfährt man folgendermaassen:

In einem Reagensrohr wird die zu prüfende Substanz mit einer Spur von α-Naphtohydrochinon versetzt und, nachdem noch einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt sind, gelinde erwärmt.

Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt ein roth gefärbter Niederschlag aus.

In einem chemisch reinen Aether, welcher mit einer abgewogenen Menge Bittermandelöl verunreinigt war, konnten noch sehr deutlich 0,01 Gramm desselben nachgewiesen werden. Mit einer grossen Anzahl verschiedener Aldehyde führte ich die gleiche Reaction aus und beobachtete dabei die Bildung rother Farbstoffe. Ueber die naheliegende quantitative Verwerthung dieser Reaction soll am Schlusse kurz berichtet werden.

Condensation von Benzaldehyd mit α-Naphtohydrochinon

mittelst gasförmiger Salzsäure.

Zur näheren Erforschung der chemischen Natur der Farbstoffe wurde zunächst α-Naphtohydrochinon mit Benzaldehyd in Wechselwirkung gebracht.

Das α-Naphtohydrochinon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe; nach dem Zusatz von Benzaldehyd ist eine beträchtliche Wärmeentwickelung bemerkbar; mit Wasser verdünnt, scheidet die Lösung einen flockigen, rothen Niederschlag aus, welcher jedoch mit ziemlich viel harzartigen Producten verunreinigt ist. Die concentrirte Schwefelsäure hat wahrscheinlich eine tiefer eingreifende Reaction bewirkt und dadurch die Ausbeute an dem Farbstoffe vermindert. Die Versuchsbedingungen wurden nun dadurch geändert, dass die concentrirte Schwefelsäure durch gasförmige Salzsäure ersetzt wurde.

20 Gramm α-Naphtohydrochinon wurden in der gleichen Menge Benzaldehyd gelöst und gut getrocknete Salzsäure in der Kälte eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die hellbraune Lösung roth, und nach etwa vier Stunden fällt ein Krystallbrei mit dem charakteristischen grünen Metallglanz der Canthariden aus. Zur Entfernung des überschüssigen Aldehyds wurde die ganze Masse mit Wasserdampf behandelt; es hinterblieb ein harziges Product, welches sich in Alkohol schwer auflöste. In Eisessig löste sich das Harz mit dunkelrother Farbe; nach dem Erkalten schieden sich aus der Eisessiglösung Krystalle mit dem

charakteristischen Metallglanz aus. Unter dem Mikroskop zeigten dieselben die Form rother rhombischer Täfelchen, unter denen jedoch vereinzelt gelbgefärbte Krystalle in Form von Nädelchen zu sehen waren. Die Krystalle machten also keineswegs den Eindruck der Einheitlichkeit; auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig gelang es nicht, nur die rhombischen Täfelchen zu erhalten. Nach einer Reihe von Versuchen glückte es, die beiden Arten von Krystallen auf folgende Weise zu trennen. Beim Aufkochen des Harzes mit viel Alkohol blieb immer ein kleiner Theil unlöslich, der auch roth gefärbt war. Da der aus Eisessig und Alkohol krystallisirte Farbstoff sich in Alkalien mit prachtvoll himmelblauer Farbe löste, wurde versucht, ob der in Alkohol unlösliche Theil ebenfalls diese Eigenschaft zeigte. Beim Versetzen des Niederschlags mit verdünnter Natronlauge löste sich auch ein Theil mit der charakteristischen blauen Farbe, allein es blieb noch ein unlöslicher Theil, der nach dem Auswaschen mit Wasser gelb aussah. Aus Eisessig umkrystallisirt, bildete er dieselben gelben Krystalle in Form von Nädelchen, welche den rhombischen Täfelchen des Farbstoffes beigemengt waren. Gestützt auf diese Beobachtung wurde die Trennung der beiden Körper wie folgt ausgeführt.

Das nach dem vollständigen Vertreiben des überschüssigen Benzaldehyds zurückgebliebene Harz wird bei 100° C. ungefähr drei Stunden lang getrocknet, fein pulverisirt und im *Soxhlet*'schen Apparat so lange extrahirt, bis der ablaufende Alkohol fast farblos durchläuft. Im *Soxhlet* bleibt die gelbgefärbte Verbindung ungelöst, während aus der alkoholischen Lösung der Farbstoff in Form von Nädelchen krystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Farbstoffes aus gewöhnlichem Alkohol und Austrocknen bei 100° C bis zum constanten Gewicht ergaben die Verbrennungsanalysen folgende Resultate:

1. 0,1885 g Substanz ergaben 0,5511 g CO_2 = 79,71 % C,
   „ „ „ 0,074 g H_2O = 4,3 % H,
2. 0,1714 g „ „ 0,4985 g CO_2 = 79,3 % C,
   „ „ „ 0,0658 g H_2O = 4,27 % H.

Hieraus kann die empirische Formel $C_{27}H_{18}O_4$ abgeleitet werden. (Ueber die muthmaassliche Constitution dieses Körpers siehe weiter unten bei den „Versuchen zur Ermittelung der Constitution".)

Eigenschaften.

Der Farbstoff schmilzt noch nicht bei 285°; bei höherem Erwärmen tritt Verkohlung ein. Er ist schwer löslich in Eisessig, leichter in Alkohol, leicht löslich in Pyridin, unlöslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Von verdünnten Alkalien wird er mit prachtvoller blauer Farbe aufgenommen, welche jedoch nach dem Stehen an der Luft in Braun umschlägt. Concentrirte Alkalien bewirken rascher diese Zersetzung, so dass die blaue Farbe nur kurze Zeit anhält. Aus den verdünnten alkalischen Lösungen fällt beim Versetzen mit verdünnten Säuren der ursprüngliche Farbstoff in Form eines rothen, flockigen Niederschlages aus, welcher sich dann wieder in Alkalien mit der charakteristischen blauen Farbe löst. Beim Wiederholen der Operation hat sich die Eigenthümlichkeit gezeigt, dass der in Alkalien zum zweiten Male gelöste Farbstoff, mit Säuren gefällt, sich nicht wieder glatt in Alkalien löst; es hinterbleibt vielmehr ein Theil des Farbstoffes ungelöst. Es sei noch erwähnt, dass der Farbstoff sich durch schwere Verbrennlichkeit besonders auszeichnet.

Gelber Körper I.

Die im *Soxhlet* zurückgebliebene, in Alkohol unlösliche Verbindung wird zu ihrer Reindarstellung mit ganz verdünnten Alkalien in der Kälte und dann im Wasserbade gewaschen, damit der ihr hartnäckig anhaftende Farbstoff in Lösung gehe; nach dem Auswaschen, zunächst mit warmem und dann mit kaltem Wasser, bleibt ein gelbgefärbtes Pulver zurück; dasselbe bildet, bei 100° C. getrocknet und aus Pyridin umkrystallisirt, eine in verfilzten Nädelchen krystallisirende Substanz, welche nach dem Entfernen des Pyridins durch Aether und nach dem Trocknen bei 100°

bis zum constanten Gewicht folgende Analysenergebnisse lieferte:

0,193 g Substanz lieferten 0,5847 g CO_2 = 82,26 % C,
„ „ „ 0,0707 g H_2O = 4,05 % H.

Die empirische Formel, welche sich hieraus ableitet, lässt sich ausdrücken durch die Formel $C_{17}H_{12}O_2$. Constitution siehe weiter unten Seite 25.

Eigenschaften.

Diese Verbindung schmilzt bei 300° noch nicht. Sie ist unlöslich fast in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Eisessig, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist (1 Gramm in ½ Liter Eisessig), und Pyridin, worin sie sich sehr leicht löst.

Sie zeichnet sich durch ihre ausserordentliche Beständigkeit aus; selbst beim Kochen mit ganz concentrirten Alkalien bleibt sie intact. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe.

Die Erforschung der chemischen Natur der nach oben erwähntem Verfahren gebildeten Condensationsproducte bereitete ausserordentliche Schwierigkeiten. Zunächst waren die geringen Ausbeuten an Farbstoff und an dem gelben Körper Hemmnisse zu ihrer Klarlegung, dann war zu vermuthen, dass der Wasserdampf, welcher zum Vertreiben des überschüssigen Bittermandelöles diente, etwaige chemische Veränderungen in den Verbindungen bewirken konnte. Es musste also ein Verfahren ausfindig gemacht werden, bei welchem die gebildeten Condensationsproducte als solche gefasst werden konnten, um direct aus dem Reactionsgemisch isolirt zu werden, ohne Zuhilfenahme von Ingredienzien, welche etwa secundäre Veränderungen hervorrufen könnten. Auf Anrathen des Herrn Professor Dr. *E. von Meyer* wurden die Versuchsbedingungen derart geändert, dass α-Naphtohydrochinon und Benzaldehyd (2:1 Mol.) in Eisessig gelöst wurden, und Salzsäuregas eingeleitet wurde. Diese Methode hat sich als ausgiebig be-

währt; die Ausbeute war grösser und die Condensationsproducte konnten direct aus dem Reactionsgemisch krystallinisch entfernt werden.

Condensation von Aldehyden mit α-Naphtohydrochinon

in Eisessiglösung mittelst gasförmiger Salzsäure.

20 Gramm α-Naphtohydrochinon werden mit ½ Liter Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten fügt man die berechnete Menge Benzaldehyd (1 Mol. auf 2 Mol. α-Naphtohydrochinon) hinzu und leitet einen langsamen Strom gut getrocknete Salzsäure ein. Nach einer halben Stunde erwärmt sich der Kolbeninhalt, und wird die anfangs braun gefärbte Lösung roth. Zwei Stunden später beginnt eine Ausscheidung goldschimmernder Krystalle, und nach etwa fünf Stunden ist die Reaction beendet. Der Kolbeninhalt wird zwölf Stunden stehen gelassen. Die Krystalle werden abfiltrirt, gut gepresst und mit Aether, um das etwa in Reaction nicht gegangene α-Naphtohydrochinon zu entfernen, so lange nachgewaschen, bis eine Probe davon beim Verdunsten keine Krystalle mehr ausscheidet. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig merkt man unter dem Mikroskop deutlich zwei Krystallformen: rhombische Tafeln und vereinzelte Nädelchen, welche aber nicht in solcher Menge vorkommen wie bei dem zuerst beschriebenen Verfahren.

Aus Gründen, welche weiter unten erläutert werden, konnte diesmal die Trennung der beiden Körper nicht durch Alkohol vorgenommen werden. Nach mehrmaligem fractionirten Umkrystallisiren aus Eisessig gelang es schliesslich, die rhombischen Tafeln des Farbstoffes rein zu erhalten. Als Kriterium der Reinheit müssten die mikroskopischen Untersuchungen und Verbrennungsanalysen dienen. Nach einer ganzen Reihe von Analysen konnten aber nicht zwei übereinstimmende ausfindig gemacht werden. Erst nachher hat sich erwiesen, dass die

Salzsäure nicht nur condensirend wirkt, sondern auch selbst eingreift.

Der Farbstoff hat sich als chlorhaltig erwiesen. Nachdem derselbe, aus Eisessig umkrystallisirt, mit Aether ausgewaschen und bei 100° getrocknet, analysirt wurde, zeigte er folgende procentale Zusammensetzung:

1. 0,1011 g Substanz lieferten 0,2652 g CO_2 = 71,53% C,
   „ „ „ 0,0416 g H_2O = 4,57% H,
2. 0,1240 g „ „ 0,3237 g CO_2 = 71,18% C,
   „ „ „ 0,0492 g H_2O = 4,40% H.

Chlorbestimmung.

0,2488 g Substanz lieferten 0,0846 g AgCl = 8,4% Cl.

Die empirische Zusammensetzung, welche sich hieraus ergiebt, ist durch die Formel $C_{27}H_{19}ClO_4H_2O$ auszudrücken.

Eigenschaften.

Der nach diesem Verfahren dargestellte Farbstoff zeigt ähnliche Eigenschaften wie der nach dem ersten Verfahren dargestellte. Hervorgehoben sei, dass beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge das Chlor abgespalten wird.

Beim Erwärmen auf 130° entweicht Salzsäure, und die goldschimmernden Krystalle erhalten eine mattrothe Farbe.

Gelber Körper II.

Nachdem der Farbstoff aus der mit Salzsäure gesättigten Lösung durch Filtriren entfernt war, wird die Eisessiglösung auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Vertreibung der Salzsäure erwärmt. Nach dem Versetzen mit dem doppelten Volumen Wasser fällt ein roth gefärbter flockiger Niederschlag aus. Die rothe Farbe, welche dem Niederschlag mit Hartnäckigkeit anhaftet, rührt von dem noch in Lösung gebliebenen Farbstoff her. Zur Entfernung desselben wurde der Niederschlag mit 3 Procent Natronlauge auf dem Wasserbade so lange digerirt, bis die rothe Farbe in Braun umschlug. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlags, zuerst mit verdünnter Natron-

lauge und dann mit heissem Wasser, bis zur neutralen Reaction bleibt eine citronengelb gefärbte Verbindung zurück.

Nach dem Umkrystallisiren aus Pyridin, Auswaschen mit Aether und Trocknen bei 100° C. zeigte die Verbindung folgende Analysenergebnisse:

1. 0,1108 g Substanz ergaben 0,3509 g CO_2 = 86,36% C,
   „ „ „ 0,0383 g H_2O = 3,84% H,
2. 0,09 g „ „ 0,2855 g CO_2 = 86,5 % C,
   „ „ „ 0,0303 g H_2O = 3,74% H.

Wider Erwarten hat diese Verbindung eine andere Zusammensetzung als der gelbe Körper, den man nach dem zuerst erwähnten Verfahren erhält.

Eigenschaften.

Trotz der abweichenden Zusammensetzung zeigten sich die beiden Körper in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften analog.

Acetylirung des Farbstoffes.

Mit Rücksicht auf die Thatsache, dass der Farbstoff in Alkalien löslich ist und somit saure Eigenschaften zeigt, war es interessant, durch Salze seine Basicität zu bestimmen. Die Alkalisalze eigneten sich hierzu schon aus dem Grunde nicht, weil der Farbenumschlag mit Alkalien aus Hellblau in Braun auf Unbeständigkeit dieser Salze deutete. Es wurde dann versucht, das Silbersalz darzustellen. Allein auch dieses zeigte Eigenschaften, welche nicht dazu geeignet waren, aus einer Analyse dieses Salzes irgend welche Schlüsse zu ziehen. Es wurde deshalb die Acetylirung vorgenommen und in folgender Weise ausgeführt.

5 Gramm Farbstoff werden in der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid aufgelöst und so lange am Rückflusskühler im Sieden erhalten, bis die rothe Lösung in Braun umschlägt. Auch durch längeres Kochen gelingt es nicht, eine vollständig farblose Lösung zu erhalten; es bleiben immer Spuren des Farbstoffes unangegriffen; ein geringer

Theil verharzt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Anhydrides durch längeres Stehen mit absolutem Alkohol und Umkrystallisiren der Verbindung aus Eisessig erhält man die Acetylverbindung in blendend weissen Krystallen in Form von rhombischen Tafeln, welche bei der Analyse folgende Resultate lieferten:

1. 0,0796 g Substanz gaben 0,2226 g CO_2 = 76,26 % C,
   „ „ „ 0,031 g H_2O = 4,3 % H,
2. 0,0759 g „ „ 0,2123 g CO_2 = 76,27 % C,
   „ „ „ 0,0294 g H_2O = 4,3 % H.

Die daraus abgeleitete empirische Formel ist:

$$C_{31}H_{22}O_6.$$

(Ueber die vermuthliche Constitution siehe Seite 22.)

Eigenschaften.

Die Verbindung schmilzt bei 246°. Bei schnellem Erhitzen beginnt zwischen 225 und 230° Zersetzung. In Eisessig ist die Verbindung ziemlich leicht löslich, schwieriger in Alkohol. Mit starken Säuren erhitzt, geht sie in den ursprünglichen Farbstoff über.

Versuche zur Ermittelung der Constitution.

a) Farbstoff.
b) Gelber Körper I und II.

a) Ueber die Condensationen von aromatischen Aldehyden und Phenolen und über daraus resultirende Verbindungen sind in der Literatur mancherlei Angaben vorhanden. Zunächst hat *Baeyer*[1]) die Beobachtung gemacht, dass Phenole mit Bittermandelöl in Wechselwirkung treten; einmal bilden sich farblose, ein anderes Mal farbige Verbindungen. Er erkannte nachher die Allgemeinheit dieser Reaction, wie etwa die Aether- oder Salzbildung.

Den chemischen Vorgang bei diesen Reactionen erklärt *Baeyer*, z. B. beim Phenol und Benzaldehyd in folgender Weise: Es entsteht zunächst die Verbindung:

$$C_7H_6O + C_6H_6O = C_6H_5CH(OH) \cdot C_6H_4(OH).$$

[1]) B. V. 25, 280, 1094. B. VI. 220. B. VII. 1181.

Erst in einer zweiten Periode der Reaction geben zwei Moleküle dieser Verbindung Wasser ab und liefern die Substanz „2 Aldehyde + 2 Phenole — 1 Wasser“. Die späteren Untersuchungen von *Liebermann*[1]) über die Condensationen zwischen Orthooxy- und Paraoxy-Benzaldehyden und Phenolen ergaben Verbindungen, die nicht im Einklang mit dem von *Baeyer* angegebenen Schema stehen. *Russanow*,[2]) welcher Phenol mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Schwefelsäure condensirte, erhielt das p-Dioxytriphenylmethan; er dehnte seine Versuche auch auf substituirte Phenole aus und erhielt dabei immer Verbindungen, deren Entstehung, um beim ersten Beispiel zu bleiben, nach folgender Gleichung auszudrücken ist:

$$C_6H_5CHO + 2\,C_6H_5OH = C_6H_5CH(C_6H_4OH)_2 + H_2O.$$

Diese Auffassung des chemischen Vorganges erwies sich schon deswegen als berechtigt, weil das p-Dioxytriphenylmethan auf anderem Wege von *O. Fischer*[3]) und *Döbner*[4]) erhalten wurde. Die Untersuchungen von *Claisen*[5]) mit β-Naphtol zeigen, dass die Reactionen ebenfalls nach dem oben angegebenen Schema verlaufen. Es ist also mit einiger Bestimmtheit anzunehmen, dass die Condensation der aromatischen Aldehyde mit Phenolen nach der Auffassung der erwähnten Forscher vor sich geht. Auf sämmtliche Phenole kann dieser Vorgang jedoch nicht ausgedehnt werden. Aus den Untersuchungen von *Zulkowsky*,[6]) *Dale* und *Schorlemmer*[7]) über das Aurin u. s. w. ist zu ersehen, dass die Condensationen nicht in einem bestimmten Sinne verlaufen, sondern von complicirten Nebenreactionen begleitet sind. Die Art der resultirenden Körper hängt nicht nur von der chemischen Natur des Condensationsmittels, sondern auch von den Reactionsbedingungen und

[1]) B. IX. 800. B. IX. 1436.
[2]) B. XXII. 1944.
[3]) Ann. 206, 153.
[4]) Ann. 217, 230.
[5]) Ann. chem. Pharm. 237, 261.
[6]) Ann. 194, 109.
[7]) Ann. 166, 279.

der chemischen Natur der angewandten Phenole ab, wie gerade die oben von mir ausgeführten Condensationen von Benzaldehyd und α-Naphtohydrochinon bestätigen. Man sollte, analog den von *Russanow* gemachten Beobachtungen, in diesem Falle ein Tetraoxydinaphtylphenylmethan erwarten; allein es war dies nicht der Fall, denn eine Verbindung von dieser Constitution müsste farblos sein, während die erhaltene roth gefärbt ist.

Es wurde zunächst versucht, durch Oxydation des erhaltenen Farbstoffes einen Einblick in seine Constitution zu erhalten. 5 Gramm von dem Farbstoff wurden in Wasser suspendirt, und Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung so lange zugesetzt, als noch eine Entfärbung des Permanganats stattfand. Nach dem Abfiltriren des Manganschlammes wurde die wässerige Lösung auf dem Wasserbade eingeengt, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein gelb gefärbtes Pulver zurück, welches seinem Aussehen und Geruch nach auf Benzoësäure schliessen liess. Durch verschiedene Reactionen und Schmelzpunktbestimmungen hat sich erwiesen, dass ein Gemisch von zwei Körpern vorliegt, und zwar von Benzoësäure und Phtalsäure.

Durch Chloroform wurden beide getrennt und einzeln der Sublimation unterworfen. Die eine Portion zeigte den Schmelzpunkt 120° Benzoësäure —, die andere den Schmelzpunkt 128° Phtalsäureanhydrid. Der Manganschlamm wurde dann mit Alkohol ausgekocht. In der alkoholischen Lösung fand sich zwar nach dem Verdampfen des Alkohols in sehr minimalen Mengen ein gelbgefärbter Körper, welcher aber nicht weiter untersucht werden konnte. Sodann wurde versucht, durch Schmelzen mit Kali eine Zerlegung des Farbstoffes zu bewirken, allein auch dieser Versuch führte nur zum Nachweis von Benzoësäure; der in Wasser unlösliche Theil konnte auch diesmal nicht in einer krystallinischen Form erhalten werden. Noch weitere Versuche, durch Spaltung des Farbstoffes eine Vorstellung über seine chemische Natur zu erhalten, blieben erfolglos. Es wurde deshalb versucht, auf synthetischem Wege seine

Constitution zu erforschen, und zwar zunächst, aus Benzotrichlorid und α-Naphtohydrochinon den Farbstoff zu erhalten.

Wenn 2 Moleküle α-Naphtohydrochinon und 1 Molekül Benzotrichlorid in Eisessiglösung auf dem Wasserbade für sich erwärmt werden, so bemerkt man eine reichliche, etwa vier Stunden andauernde Salzsäureentwickelung. Die Lösung färbt sich allmählich, bis sie endlich eine tiefrothe Farbe erhält. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts scheiden sich goldschimmernde Krystalle aus, welche ihrem Aussehen nach denjenigen des Farbstoffes sehr ähnlich schienen. Nachdem der so erhaltene Farbstoff aus Eisessig umkrystallisirt war, zeigte er ganz analoge Eigenschaften mit dem Farbstoffe, welcher durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Eisessiglösung von α-Naphtohydrochinon und Benzaldehyd erhalten wurde. Seine Krystalle hatten aber zum Unterschied von denen des ersterwähnten Farbstoffes die Form von Nädelchen, welche in Büscheln gruppirt waren. Die Verbindung ist chlorhaltig und hat folgende procentalische Zusammensetzung:

1. 0,091 g Substanz gaben 0,2372 g CO_2 = 71,08% C,
   „ „ „ 0,0375 g H_2O = 4,75% H,
2. 0,1097 g „ „ 0,2861 g CO_2 = 71,12% C,
   „ „ „ 0,0426 g H_2O = 4,31% H.

Chlorbestimmung.

0,2848 g Substanz ergaben 0,092 g AgCl = 8% Cl.

Der Farbstoff, durch Condensation mit Salzsäuregas in Eisessiglösung erhalten, zeigte die Zusammensetzung:

C = 71,35 %,
H = 4,48 %,
Cl = 8,4 %.

Der durch Benzotrichlorid und α-Naphtohydrochinon erhaltene:

I.	II.
C = 71,08 %,	C = 71,12 %,
H = 4,57 %,	H = 4,31 %,

Cl = 8 %.

Diese Thatsache drängt zu dem Gedanken, ob hier nicht ähnliche Erscheinungen vorliegen, wie sie bei der Wechselwirkung von Benzotrichlorid und Phenol beobachtet wurden. *Döbner*[1]) formulirt die Condensation der Phenole mit Benzotrichlorid bei der Aurinbildung wie folgt:

$$C_6H_5CCl_3 + 2\,C_6H_5OH = C_6H_5C(C_6H_4OH)(C_6H_4OH)Cl + 2\,HCl$$

$$C_6H_5C(C_6H_4OH)(C_6H_4OH)Cl + H_2O = C_6H_5C(C_6H_4OH)(C_6H_4OH)OH + HCl$$

Die Verbindung aus Benzotrichlorid und α-Naphtohydrochinon müsste also folgendermaassen constituirt sein:

$$C_6H_5CCl_3 + 2\,C_{10}H_6(OH)_2 = C_6H_5C(C_{10}H_5(OH)_2)(C_{10}H_5(OH)_2)Cl + 2\,HCl$$

$$C_6H_5C(C_{10}H_5(OH)_2)(C_{10}H_5(OH)_2)Cl + H_2O = C_6H_5C(C_{10}H_5(OH)_2)(C_{10}H_5(OH)_2)OH + HCl$$

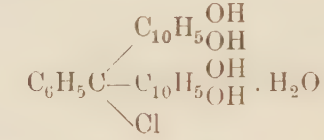
Das in erster Phase gebildete Chlorid konnte *Döbner* beim Phenol nicht isoliren, während beim α-Naphtohydrochinon dies der Fall zu sein scheint. Die analytischen Ergebnisse stehen jedoch nicht völlig im Einklang mit dieser Annahme:

$$C_6H_5C(C_{10}H_5(OH)_2)(C_{10}H_5(OH)_2)Cl$$

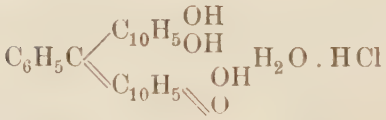
Berechnet:	Gefunden:
C = 73,2 %,	C = 71,35 %,
H = 4,8 %,	H = 4,3 %,
Cl = 8,0 %.	Cl = 8,4 %.

[1]) Ann. 207, 227

Sie deuten vielmehr darauf hin, dass noch ein Molekül Wasser bei der Reaction eine Rolle spielt. Die Entstehung von Wasser ist allerdings schwer zu erklären, da doch mit Eisessig gearbeitet wurde. Wenn man aber erwägt, dass die Eisessiglösung mit Salzsäure in statu nascendi zusammentraf und dass nicht völlig wasserfreier Eisessig angewandt wurde, so könnte das zur Reaction nöthige Wasser entweder durch Umwandlung des Eisessigs in Anhydrid oder das mechanisch im Eisessig enthaltene Wasser geliefert werden. Ob dann die Verbindung die Zusammensetzung



oder



Berechnet:	Gefunden:
C = 70,35 %,	C = 71,08 %,
H = 4,56 %,	H = 4,57 %,
Cl = 7,7 %.	Cl = 8,0 %.

hat, konnte experimentell nicht nachgewiesen werden. So viel steht aber fest, dass das Chlor sehr lose gebunden ist, da es schon beim Kochen mit ganz verdünnten Alkalien unter partieller Zersetzung der Verbindung abgespalten wird. Dieselbe Zersetzung tritt ein beim anhaltenden Kochen mit Wasser oder Alkohol. Wenn nach diesen Ergebnissen die mittelst Benzotrichlorid erhaltene Verbindung als identisch mit der aus Benzaldehyd und α-Naphtohydrochinon gebildeten betrachtet werden darf, so erhebt sich nun die Frage, wie die Entstehung des letzteren zu erklären ist.

Man muss hierbei die Annahme machen, dass 2 Atome Wasserstoff aus dem in Reaction getretenen α-Naphtohydrochinon abgespalten werden, welche den noch vor-

handenen Benzaldehyd in Benzylalkohol umwandeln nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5COH + 2\,C_{10}H_6(OH)_2 + HCl =$$

$$C_6H_5C\begin{matrix} C_{10}H_5\overset{OH}{\underset{OH}{}} \\ \diagdown\!\!\diagup \\ C_{10}H_5\underset{O}{\overset{OH}{}}\end{matrix} HCl \,.\, H_2O + H_2$$

$$C_6H_5COH + H_2 = C_6H_5CH_2(OH)$$

Für den Verlauf des Processes in diesem Sinne spricht einmal die Thatsache, dass die Menge des Productes bei Anwendung von 1 Molekül Benzaldehyd und 2 Molekülen α-Naphtohydrochinon nur die Hälfte des angewandten Aldehyds correspondirt (siehe Anhang), und sodann lässt sich die Bildung von Benzylalkohol bezw. Benzylchlorid nachweisen. Zu diesem Zwecke wurde die Condensation in ätherischer Lösung vorgenommen. Nachdem die Reaction zu Ende war und der grösste Theil des Farbstoffes sich abgeschieden hatte, konnte man in dem ätherischen Filtrat einmal durch Verdunsten desselben im Vacuum deutlich den charakteristischen Geruch des Benzylchlorids wahrnehmen. Sodann wurde eine zweite Portion nach dem Abdampfen des Aethers mit Wasserdampf destillirt.

Das wässerige Destillat hinterlässt, nachdem es ausgeäthert und der Aether verdunstet ist, Oeltropfen, welche dem Geruch nach auf Benzylalkohol schliessen lassen. Die oben (Seite 8) beschriebene chlorfreie Verbindung $C_{27}H_{18}O_4$ ist durch Abspaltung von Salzsäure und Wasser unter dem Einflusse des Wasserdampfes aus der chlorhaltigen entstanden, zu denken nach der Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{matrix}[C_{10}H_5(OH)_2]_2 \\ \diagdown \\ Cl\end{matrix} . H_2O =$$

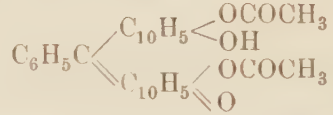
$$HCl + 2\,H_2O + C_6H_5C\begin{matrix} C_{10}H_5\overset{OH}{\underset{OH}{}} \\ \diagdown\!\!\diagup \\ C_{10}H_5\underset{O}{\overset{OH}{}}\end{matrix}$$

Dass die Hydroxylgruppen des α-Naphtohydrochinons eine wesentliche Rolle bei den sich hier abspielenden Re-

actionen haben, findet in der folgenden Beobachtung Unterstützung.

α-Diäthylnaphtohydrochinon, unter denselben Verhältnissen mit Benzaldehyd in Eisessiglösung und Salzsäure oder Benzotrichlorid zusammengebracht, liefert keinen Farbstoff. Es konnte in beiden Fällen aus dem Reactionsgemisch das α-Diäthylnaphtohydrochinon unverändert isolirt werden, während α-Monoäthylnaphtohydrochinon,[1]) welches in geringen Quantitäten zur Verfügung stand, in beiden Fällen einen rothen Farbstoff liefert.

Die Acetylverbindung (Seite 14) von der Zusammensetzung $C_{31}H_{22}O_6$ lässt sich aus dem erhaltenen Condensationsproducte durch den Eintritt von 2 Acetylgruppen ableiten derart, dass ein Hydroxyl als solches vorhanden bleibt, etwa



Berechnet:	Gefunden:
C = 75,91 %,	C = 76,26 %,
H = 4,4 %.	H = 4,3 %.

Die Leukoverbindung, welche dadurch erhalten wurde, dass eine alkoholische Lösung des Farbstoffes mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure reducirt wurde, zeigte Eigenschaften, welche ihr Studium sehr erschwerten. Der Umstand, dass schon beim Umkrystallisiren, trotz allem Luftabschluss, aus Eisessig oder Alkohol immer ein Theil der Leukoverbindung zum Farbstoff oxydirt wurde, dieselbe also nicht farblos erhalten werden konnte, zwang, von einer Analyse abzusehen.

Als ein Umstand, welcher noch dazu beiträgt, die Annahme zu bekräftigen, dass die Farbstoffbildung mit einer Wasserspaltung bedingt wird, sei noch folgende Beobachtung erwähnt. Wenn man mit dem Einleiten von Salzsäure in die Eisessiglösung von α-Naphtohydrochinon und Benz-

[1]) Unveröffentlichte Versuche von *R. Schmitt* und *O. Rabin*.

aldehyd beim beginnenden Farbenumschlag von Braun in Roth aufhört, so scheidet sich aus der Eisessiglösung eine in verfilzten Nädelchen krystallisirte Substanz aus; nach dem Abfiltriren oxydirt sich aber der grösste Theil und die Verbindung nimmt das Aussehen des Farbstoffes an. Höchst wahrscheinlich ist es die Leukoverbindung, die durch ungenügende Salzsäure nicht Gelegenheit hatte, sich in das Anhydrid, den Farbstoff, umzusetzen.

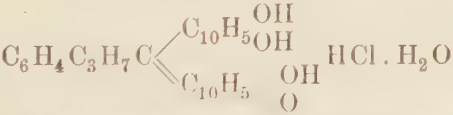
Die Condensationsproducte sind dem Aurin ähnlich constituirt. Dass andere Aldehyde gleich dem Benzaldehyd auf α-Naphtohydrochinon einwirken, ist durch die folgenden Versuche nachgewiesen.

Condensation von Cuminaldehyd

($C_6H_4 . C_3^1H_7 . C^4HO$)

mit α-Naphtohydrochinon.

20 Gramm α Naphtohydrochinon in Eisessig gelöst und mehr als die berechnete Menge (2 Mol. auf 1 Mol.) Cuminol reagiren mit gasförmiger Salzsäure genau so wie Benzaldehyd. Die erhaltene Verbindung, welche chlorhaltig ist, kann also wie folgt formulirt werden:



1. 0,0957 g Substanz gaben 0,2507 g CO_2 = 71,41% C,
   „ „ „ 0,0456 g H_2O = 5,28% H,
2. 0,0863 g „ „ 0,2254 g CO_2 = 71,22% C,
   „ „ „ 0,038 g H_2O = 4,9 % H.

Chlorbestimmung.

0,0500 g Substanz gaben 0,0414 g AgCl = 6,78 % Cl.

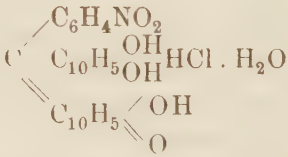
Gefunden:		Berechnet:
I.	II.	
C = 71,41%,	71,22%,	C = 71,63%,
H = 5,28%,	4,9 %,	H = 5,37%,
Cl = 6,78 %.		Cl = 7,0 %.

Eigenschaften.

Die Verbindung schmilzt bei 300° noch nicht. Sie löst sich in Alkalien mit der charakteristischen blauen Farbe. Aus Eisessig krystallisirt sie in rhombischen Tafeln, welche metallischen Glanz besitzen. Die rothe Farbe der Eisessiglösung hat eine hellere Nüance als diejenige vom Condensationsproduct mit Benzaldehyd Durch Kochen mit verdünnten Alkalien und beim Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol wird Salzsäure abgespalten.

Condensation von m-Nitrobenzaldehyd ($C_6H_4NO_2COH$) mit α-Naphtohydrochinon.

Das Gemisch liefert, wie oben erwähnt in Reaction gebracht, ebenfalls ein chlorhaltiges Product, welchem die Formel



beigelegt werden kann.

0,1026 g Substanz lieferten 0,242 g CO_2 = 64,32% C,
„ „ „ 0,0341 g H_2O = 3,7 % H.

Chlorbestimmung.

0,1825 g Substanz lieferten 0,051 g AgCl = 6,9% Cl.

Stickstoffbestimmung.

0,1414 g Substanz lieferten 3,7 ccm N bei 758 Druck und 20° C. = 3% N.

Gefunden:	Berechnet:
C = 64,32%,	C = 64,19%,
H = 3,7 %,	H = 3,9 %,
Cl = 6,9 %,	Cl = 7,02%,
N = 3,0 %.	N = 2,76%.

Die erhaltene Substanz schmilzt nicht. Ihre alkalische Lösung ist von blauer Farbe. Sie ist sehr schwer löslich in Eisessig und krystallisirt in Nädelchen mit blauem Schimmer, leichter löslich in Alkohol. Das aus 95 Procent kochendem Alkohol erhaltene Product ist chlorfrei; durch Kochen mit verdünnten Alkalien wird Salzsäure abgespalten. Dieser Körper, wie auch alle übrigen derselben Körperklasse, zeichnet sich durch seine Schwerverbrennlichkeit aus. Auch hat er mit diesen die Eigenschaft gemein, einerseits Wasser anzuziehen und andererseits beim Trocknen auf 100° C. einen wenn auch sehr geringen Theil des gebundenen Wassers und der gebundenen Salzsäure abzugeben.

Gelbe Körper I und II.

b) Diese als Nebenproducte auftretenden Körper zeichnen sich durch ihre Stabilität aus. Der grösseren Ausbeute wegen wurde insbesondere die mit I (Seite 10) bezeichnete Verbindung untersucht. Dieselbe bleibt unangegriffen bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig, sowie mit Zinnchlorür und Salzsäure. Sie wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Druckrohr auf 130 bis 150° nicht verändert. Beim Erhitzen in einer Einschlussröhre mit alkoholischer Natronlauge auf 130 bis 150° löst sich die Verbindung; beim Oeffnen des Rohres macht sich ein intensiver fischartiger Geruch bemerkbar; der Inhalt röthet sich an der Luft. In concentrirte Salzsäure gegossen, fällt ein gelbgefärbter Körper aus, der in Alkohol mit Zurücklassung einer weissen Verbindung löslich ist. Der in Alkohol lösliche Theil ist sehr minimal und konnte nicht krystallinisch erhalten werden, während der in Alkohol unlösliche weisse Körper auch in vielen anderen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Die alkoholische Natronlauge scheint also complicirte Reactionen hervorgerufen zu haben. Salpetrige Säure bleibt ohne Wirkung. Kaliumpermanganat reagirt weder in alkalischer, noch in saurer Lösung. Es wurde noch versucht, eine Oxydation mit Chromsäure in Eisessig zu bewirken. Dieselbe wurde nach den Angaben

von *Graebe*[1]) ausgeführt. 5 Gramm der Substanz werden in einem Kölbchen, welches mit einem aufsteigenden Rohr verbunden ist, in dem sich die berechnete Menge Chromsäure befindet, in Eisessig gelöst und bis zum Sieden erwärmt; die heissen Dämpfe des Eisessigs lösen die Chromsäure, die tropfenweise zur Substanz zufliesst; es findet eine lebhafte Reaction statt; die Verbindung löst sich im Oxydationsgemisch. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt ein gelbgefärbter flockiger Niederschlag aus, der in Alkohol schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich ist. Krystalle konnten nicht erhalten werden. Nach dem Ausäthern des wässerigen Filtrats und Verdunsten des Aethers konnte Benzoësäure nachgewiesen werden. Nach den Ergebnissen der Analysen und den Entstehungsbedingungen kann die Bildung und Constitution dieser Verbindung folgendermaassen veranschaulicht werden:

$$C_{10}H_6(OH)_2 + C_6H_5CHO - H_2O = C_{10}H_6\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CHC_6H_5$$

Gefunden:	Berechnet:
C = 82,26%,	C = 82,6%,
H = 4,05%.	H = 4,8%.

Darnach ist sie der Benzylidenäther des α-Naphtohydrochinons.

Ueber die mit II (Seite 13) bezeichnete Verbindung, mit:

86,36% C,
3,84% H,

lässt sich eine bestimmte Ansicht nicht äussern.

Condensation von Benzaldehyd mit α-Naphtochinon.

Um zu prüfen, ob die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen des α-Naphtohydrochinons bei den obenerwähnten Condensationen in der That eine wesentliche Rolle spielen,

[1]) Ann. 201, 350.

wurde der Versuch mit α-Naphtochinon in folgender Weise ausgeführt:

2 Moleküle α-Naphtochinon, welches durch wiederholtes Destilliren mit Wasserdampf gereinigt worden war, wurden in der oben beschriebenen Weise mit Bittermandelöl in Reaction gebracht; eigenthümlicher Weise bildete sich auch hier ein rother Farbstoff. Das Product ist chlorhaltig, krystallisirt zum grössten Theil aus dem Reactionsgemisch. In Alkohol ist das Product sehr schwer löslich. Aus Eisessig krystallisirt diese Verbindung in Nädelchen von büschelförmiger Gruppirung. Nachdem die erhaltenen Krystalle wiederholt mit Aether ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet waren, lieferten sie bei der Verbrennungsanalyse folgende procentalische Zusammensetzung:

1. 0,1305 g Substanz ergaben 0,3687 g CO_2 = 77,04% C,
„ „ „ 0,0417 g H_2O = 3,55% H,
2. 0,1272 g „ „ 0,3609 g CO_2 = 77,37% C,
„ „ „ 0,0431 g H_2O = 3,76% H.

Chlorbestimmung.

0,1231 g Substanz ergaben 0,0302 g AgCl = 6,07% Cl.

Eigenschaften.

Auch diese Verbindung schmilzt nicht. Die alkalische Lösung hat zwar eine blaue Farbe, diese ist aber nicht von derselben Nüance, wie bei den oben erwähnten Verbindungen, sie ist viel dunkler. Der Farbenumschlag vollzieht sich nach kurzer Zeit nicht in Braun, sondern in Roth. Aus den alkalischen Lösungen fällen Säuren den ursprünglichen Farbstoff in Form eines flockigen Niederschlages. Die Eisessiglösung ist roth mit blauem Schimmer. Das Chloratom wird auch hier mit Leichtigkeit abgespalten.

Der Umstand, dass Benzotrichlorid und α-Naphtochinon in Eisessiglösung nicht reagiren, und dass concentrirte Schwefelsäure keine Farbstoffbildung veranlasst, giebt Grund, zu vermuthen, dass hier nicht Erscheinungen vorliegen, wie sie sich bei den oben erwähnten Condensationen

abspielen. Es scheint vielmehr, dass gerade die Salzsäure hier die Hauptrolle spielt und dass dieselbe zuerst mit α-Naphtochinon reagirt und erst dann das Bittermandelöl in Reaction kommt. Es wurde deshalb zunächst studirt, wie gasförmige Salzsäure auf in Eisessig gelöstes α-Naphtochinon wirkt.

Leitet man Salzsäuregas in eine Eisessiglösung von α-Naphtochinon, so scheidet sich nach etwa einer Stunde ein grünlich gelber Niederschlag ab. Das Aussehen dieser Verbindung, ihre Eigenschaft, sich in einer Anzahl von Lösungsmitteln nicht zu lösen, giebt Veranlassung, zu glauben, dass hier dieselbe Verbindung vorliegt, die zuerst *Groves*,[1]) dann *Knapp* und *Schulze*[2]) beim Kochen von α-Naphtochinon mit concentrirter Salzsäure beobachtet haben. *Groves* hielt diese Verbindung für Monochlornaphtohydrochinon, *Knapp* und *Schulze* konnten jedoch dasselbe nicht isoliren; auch mir gelang es nicht, diese Verbindung auf Grund einer Analyse näher zu definiren. Giebt man zu dieser Verbindung Benzaldehyd, und zwar im Ueberschuss der berechneten Menge (2 Mol. auf 1 Mol.) hinzu, so geht schon nach ganz kurzer Zeit die Bildung des oben beschriebenen Farbstoffes vor sich. Aus dieser Beobachtung konnten keine Schlüsse auf die Constitution des Farbstoffes, erhalten durch Condensation von Benzaldehyd und α-Naphtohydrochinon, gezogen werden, da das α-Naphtochinon wahrscheinlich mit Benzaldehyd in einer ganz anderen Richtung reagirt. Die erhaltene Verbindung, der die empirische Formel $C_{37}H_{19}O_5Cl$ entspricht, kann man sich als eine Vereinigung von

„3 Mol. α-Naphtochinon + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 Mol. Salzsäure — 2 Mol. Wasser — 2 Mol. Wasserstoff“ denken.

[1]) Ann. 167, 358.
[2]) Ann. 210, 178.

Anhang.

Ausser dem qualitativen Nachweis von Aldehyden mittelst der oben geschilderten Reactionen wurde versucht, ob dieselben sich auch quantitativ verwerthen lassen, nämlich dort, wo es sich um die Bestimmung der Menge eines Aldehyds in Flüssigkeiten handelt. Es hat sich aber erwiesen, dass nur circa die Hälfte des Aldehyds an der Reaction theilnimmt, während die andere Hälfte zur Bildung von Benzylalkohol verwendet wird, was auch im Einklange mit den oben erläuterten Reactionen steht.

Die Bestimmung wurde mit einer Lösung von 1,7748 Gramm Bittermandelöl in 50 ccm chemisch reinem Aether ausgeführt. In 10 ccm dieser Lösung (0,354 Gramm Benzaldehyd enthaltend) wurde α-Naphtohydrochinon aufgelöst und concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt. Nach dem Erkalten der Lösung wird Wasser hinzugethan und der gebildete Niederschlag in einem gewogenen *Gooch*'schen Tiegel abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet, nachher wieder mit Aether nachgewaschen. Der bei 100° C. getrocknete zurückgewogene Tiegel ergab:

0,696 Gramm Farbstoff.

Aus der Formel $C_{27}H_{18}O_4 : 0{,}696 = C_7H_6O : x$

oder $406 : 0{,}696 = 106 : x$

ergiebt sich x die Menge des Aldehyds = 0,1817.

Gefunden:	Berechnet:
0,1817 g.	0,354 g.

Die gefundene Menge beträgt also circa die Hälfte der angewandten. Die gleichen Versuche mit Methylal, Acetal führten zu analogen Resultaten.

Die Eigenschaft des Farbstoffes, mit Alkalien blau und Säuren wieder roth zu werden, kann mit Vortheil zu Titrirzwecken verwendet werden. Der Farbenumschlag ist sehr scharf.

Als Indicatorflüssigkeit wendet man die etwa $^1/_4$procentige alkoholische Lösung des Farbstoffes an.

Druck von C. C. Meinhold & Söhne, Königl. Hofbuchdruckerei, Dresden.